

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-208198

(43)Date of publication of application : 26.07.1994

(51)Int.Cl.

G03C 1/85

G09K 3/16

G03C 1/00

G03C 1/76

(21)Application number : 05-307116

(71)Applicant : AGFA GEVAERT AG

(22)Date of filing : 15.11.1993

(72)Inventor : KRAFFT WERNER
JONAS FRIEDRICH
LALVANI PREM
ANDRIES HARTWIG
MUEES WILLEM

(30)Priority

Priority number : 92 4238628

Priority date : 16.11.1992

Priority country : DE

(54) PHOTOGRAPHIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating layer capable of preventing sparking and having a mechanical strength required from the mechanical stress produced by a magnetic head by arranging an antistatic layer of photothiophene below or above a transparent magnetic layer.

CONSTITUTION: An antistatic layer of polythiophene is arranged below or above a transparent magnetic layer, and the material is formed with a transparent film substrate having at least one photosensitive layer on the front and the transparent magnetic layer on the rear. The polythiophene should be polyethylene dioxy thiophene, and the polythiophene contains the anion of polycarboxylic acid or polysulfonic acid. More preferably, the magnetic layer contains γ -Fe₂O₃ as a magnetic pigment, and the γ -Fe₂O₃ is doped or surface-treated with cobalt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.04.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-208198

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 C 1/85				
C 0 9 K 3/16	1 0 8	D		
G 0 3 C 1/00		E		
1/76	5 0 2			

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-307116	(71)出願人	390023618 アグファ-ゲヴェルト・アクチエンゲゼル シャフト AGFA-GEVAERT AKTIEN GESELLSCHAFT ドイツ連邦共和国デー51373レーフェルク ーゼン・カイザー-ビルヘルム-アレー (番地なし)
(22)出願日	平成5年(1993)11月15日	(72)発明者	ベルナー・クラフト ドイツ連邦共和国デー51377レーフェルク ーゼン・ナウエナーシュトラッセ29
(31)優先権主張番号	P 4 2 3 8 6 2 8 . 4	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(32)優先日	1992年11月16日		
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 写真材料

(57)【要約】

【構成】 ポリチオフェンの静電防止層が透明な磁気層の下または上に配置されていることを特徴とする、その上表面に少なくとも1つの感光性層および背面に透明な磁気層を有する透明なフィルム支持体からなる写真材料。

【効果】 本発明の写真材料は、透明性およびすぐれた機械的性質および静電防止性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリチオフェンの静電防止層が透明な磁気層の下または上に配置されていることを特徴とする、その上表面に少なくとも1つの感光性層および背面に透明な磁気層を有する透明なフィルム支持体からなる写真材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】 透明な磁気裏引きを有する写真材料は米国特許第3,782,947号、同第4,279,945号、同第4,302,523号および同第4,990,279号、WO91/11750号およびヨーロッパ特許(E P)第466,130号、同第467,300号および同第467,535号に記載されている。

【0002】 これらの透明な磁気層により、フィルムのユーザーやフィルムを処理する者はデータを記録しそして呼び出すことができる。同時に、この層の透明性により、ネガフィルムおよびポジフィルムおよび複写を品質の損失なしにこれらのフィルムから製造することができる。

【0003】 前述の透明な磁気層は磁気顔料として γ - Fe_2O_3 (必要に応じてコバルトでドーピングされているか、あるいは表面処理されている) を使用し、そしてこの磁気顔料は、オーディオテープまたはビデオテープの製造から知られているように、結合剤を含まず、高沸点の溶媒または結合剤溶液の中に分散されている。

【0004】 機械的性質を改良するために種々の添加剤 (例えば、すべり改良剤または硬膜剤) を含有することができる磁気顔料の分散液は、その比較的高い粘度 (約500~1000 mPa s) のために、通常、スロット付き塗布装置からフィルム支持体に塗布される。支持体はポリエチレンテレフタレート (PET)、スルホインフタル酸で変性されたPET (SIP-PET)、ポリカーボネート (PC)、セルローストリアセテート (CTA) またはセルロース混合エステルのフィルムであることができる。

【0005】 有機溶媒の選択は、使用する支持体および磁気層のための結合剤ならびに塗布機の塗布および乾燥の条件に依存する。

【0006】 概して、磁性裏引きはフィルム支持体に塗布すべき最初の層であり、次いで初めて感光性写真層が上表面に塗布される。必要に応じて、結合層、例えば、88重量%の塩化ビニリデン、10重量%のメチルアクリレートおよび2重量%のイタコン酸のコポリマーをフィルム支持体の背面に塗布する。

【0007】 写真材料の製造における高い塗布速度およびプラスチックフィルムを巻き取りそして巻き戻すとき、プラスチックフィルムが容易に静電的に帯電するようになることが知られているために、静電的放電は塗布処理の間に起こり、火花 (巻き戻しの火花) を発生しやすく、これらの火花は透明なフィルム支持体を通過しそ

して感光性層の中に早期の露光を引き起こす。

【0008】 したがって、このような火花を防止する静電防止層をもつ磁性裏引きを提供することが望ましい。同時に、このような静電防止層は、写真材料がほこりを引き付ける傾向を防止するか、あるいは大きく減少するので、複写と磁気記録および読み取りの両者のために有益である。

【0009】 このような静電防止層を透明な磁気層の上または下に塗布することができる。静電防止層を磁気層の上に塗布する場合、また、通常の大気および熱帯の条件下に滑りおよび粘着性に関する写真の要件を満足しなくてはならない表面性質をもち、ならびに磁気ヘッドが生成する機械的応力のために要求される機械的強さを有する被覆層を提供することが必要である。

【0010】 静電防止層を透明な磁気層の下に塗布するとき、磁気層はその厚さおよび組成のために絶縁層として作用し、それゆえ静電防止層の有効性は表面の導電性または表面抵抗の逆数を測定する通常の方法により決定することができない。その場合において、加えた電圧の消滅に要求される時間を測定することが必要である。この目的で、磁気層および静電防止層を有するフィルムの試料を2つの電極の間において交流の場の中に導入し、そしてフィルムの存在または不存在下に周波数の差を測定することによって、電荷の減衰時間を決定することができ、そしてこの結果に対して変換係数を適用することによって、表面抵抗 (Ω /単位平方) として層の導電性を決定することができる。

【0011】 無機または電子伝導性の静電防止剤を含有する層はこの層の配置のために適当である。

【0012】 従来記載されそしてある程度までまた実際に使用されている静電防止剤は、多少の例外を除外して、重大な欠点を有し、これらの欠点はここに記載する透明な磁気層を静電防止的に装備するために適当な静電防止剤の探求に導いた。

【0013】 五酸化バナジウムはその毒性のために実際の使用に推奨されない。そのうえ、それは層の性質の改良に必須な結合剤の添加に耐えることができない。ポリアニリンは高い固有の色のために排除してはならない。

【0014】 ドーピングした SnO_2 はこの物質の粉砕のとき伴う問題のためにかなりの技術的手段によりはじめて使用することができそして、沈降を防止するために、高度に粘性の結合剤を塗布溶液に添加することが必要である。したがって、それは比較的高価な塗布系を必要とする。

【0015】 ポリスチレンスルホン酸は、静電防止層のために非常に頻繁に使用されており、水に容易に溶解し、したがってその静電防止層が永久的ではないという重大な欠点を有する。

【0016】 本発明の目的は、背面に透明な磁気層を有

する写真材料のための前述の欠点をもたない静電防止層を提供することである。

【0017】今回、この問題はポリチオフェン、とくにポリエチレンジオキシチオフェンを使用して解決することができることが発見された。

【0018】ポリチオフェンは次の利点の組み合わせを有する：ほとんど固有の色をもたない電子伝導性、処理後の導電性の永久性および大気相対湿度からの導電性の独立性。

【0019】透明なフィルム支持体をもつ写真材料は、普通のフィルム、例えば、黒白ネガフィルム、黒白反転フィルム、カラーネガフィルムおよびカラー反転フィルムならびに特別のフィルム、例えば、マイクロラジोगラフ、X線診断、赤外線写真などのフィルムであることができる。

【0020】フィルム支持体は、例えば、酢酸セルロース、とくにセルローストリアセテート、ポリカーボネート、とくにポリエステルのシートであることができる。とくに適当なポリエステル支持体は、90～98モル%のポリエチレンテレフタレートおよび2～10モル%のポリエチレンスルホニフタレートおよび必要に応じて他の普通に使用されるポリエステルを含有するコポリエステルの支持体である。

【0021】適当なポリチオフェンは、とくにポリマーのカルボン酸またはポリマーのスルホン酸のアニオンを含有するものである。それらは、とくに、欧州特許出願公開(E P-A)第440,957号に従いポリマーのカルボン酸またはポリマーのスルホン酸の存在下にチオフェンを酸化的に重合することによって製造される。好ましい実施態様において、磁気顔料を30～100mg/m²の量で使用し、そしてポリチオフェン(アニオンを含まない)を1～20mg/m²の量で使用する。

【0022】磁気層はとくに0.5～2μmの乾燥層厚さを有し、そして静電防止層は0.05～0.2μmの乾燥層厚さを有する。

【0023】静電防止層は好ましくは磁気層の下に塗布される。

【0024】

【実施例】

実施例1～5

1. ポリエチレンジオキシチオフェンの製造

1.1 遊離PSS酸の製造

1リットルのポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩(分子量約40,000)の7.5重量%の溶液を、3リットルのH⁺型の強酸のイオン交換体を含有するガラスのカラムを通して流し、そして遊離酸を集める。このイオン交換体を引き続いて約3リットルの脱イオン水で

すすぐ。このPSS溶液の固体含量は約2.5重量%、合計の体積は約4リットルのである。

【0025】1.2 ポリエチレンジオキシチオフェンの製造

(PEDT/PSS溶液)60gの過硫酸カリウムおよび0.5gのFe(SO₄)₃を4リットルの2.5重量%の前述したように調製したPSS溶液の中に導入し、そしてこの混合物を溶解するまで攪拌する。次いで28.0gの3,4-エチレンジオキシチオフェンを攪拌しながら添加し、そして脱イオン水で5kgにする。次いで反応混合物を20～25℃において24時間攪拌する。この溶液を5リットルの水で希釈し、そして500gの水で加湿した強酸のイオン交換体(H⁺型)および500gの水で加湿した弱塩基性のイオン交換体(OH⁻型)を添加し、そしてこの混合物を室温において8時間攪拌する。次いでイオン交換体を粗いナイロンのフィルタークロスを通して濾過する。この溶液の固体含量：1.2重量%。

【0026】K⁺およびSO₄²⁻含量を分析的に検査する。K⁺含量は<450ppm、SO₄²⁻含量は0.1g/l以下そしてFe含量は4ppm以下であるべきである。

【0027】2. 静電防止層の塗布に使用する溶液の調製

2.1 静電防止溶液(ASt-1)

8.3mlのPEDT/PSS溶液

16.7mlの水

10mlのメタノール

65mlのアセトン

2.2 静電防止溶液(ASt-2)

8.3mlのPEDT/PSS溶液

1.7mlの水

25mlのメタノール

65mlのアセトン

2.3 静電防止溶液(ASt-3)

8.3mlのPEDT/PSS溶液

91.7mlの水

2.4 静電防止溶液(ASt-4)

溶液A：33mlのPSS-Na溶液(H₂O中の13重量%；分子量約40,000)

2mlの水

65mlのメタノール

溶液B：300mlのメタノール

600mlのアセトン

溶液Aを溶液Bの中に攪拌しながら導入する。

【0028】

3. 被覆層のための溶液(DS)の調製

3.1

セルロースジアセテート(ml)

DS-1

2

DS-2

2

(アセトン中の10重量%)

メタノール (ml)

アセトン (ml)

水 (ml)

ポリエチレン分散液 (ml)

(H₂O中の5重量%)

33

63

1.7

0.3

53

43

1.9

1.0

4. 磁気層の溶液の調製

4.1 粉碎分散液1 (MD-1)

250gのコバルト処理 γ -Fe₂O₃、平均粒子直径0.15~0.3 μ m、長さ/幅の比5:1~6:1をもつ針状結晶

12.5gのリン酸エステルの湿潤剤および

48735gのトリクレシルホスフェート

を容器の中で攪拌しながら混合し、その間温度を水で冷却することによって約20℃に維持する。

【0029】75mlのガラス球(直径1mmおよび2mm)をこの混合物に添加し、そしてこの混合物を直径が容器の直径の約2/3である有孔粉碎ディスクで攪拌する。攪拌速度は1850rpmである。凝集物をほとんど含有しない非常にすぐれた磁性分散液が、6時間の粉碎後に、得られる。引き続いて、ガラス球を粗いメッシュのフィルタークロスを通す濾過により磁性分散液から分離する。

【0030】4.2 粉碎分散液2 (MD-2)

結合剤を含有する粉碎分散液を、次のようにして、粉碎分散液1と同様にして調製する。

【0031】40gのセルローストリアセートを646mlの塩化メチレンおよび72.5mlのメタノール中に溶解する。次いで、5.1gのトリフェニルホスフェート1.6gのi-セチルスチアレート、4.8gのラウリン酸および6.4gのリン酸エステルの湿潤剤をこの溶液に添加する。

【0032】成分がよく混合されたとき、160gのMD-1で記載した磁気顔料をゆっくり添加し、そして前述したようにガラス球の存在下に1900rpmで強く冷却しながらこの混合物を攪拌する。この得られた分散液は微粉碎の程度が多少低い、事実上凝集物を含有しない。

【0033】4.3 粉碎分散液3 (MD-3)

150mlの11重量%のポリメチルメタクリレートの溶液および150mlの2-メトキシプロパノール中の120gのMD-1と同一の磁気顔料(コバルトをドーピングした γ -Fe₂O₃)の混合物をパールミルの中で3000rpmで攪拌しながら4時間粉碎し、次いでガ

ラス球から分離する。

【0034】4.4 磁気層の塗布溶液 (MS-1)

75gのセルローストリアセートを、623mlの塩化メチレンおよび69mlのメタノールの中に攪拌しながら溶解し、次いで9.6gのトリフェニルホスフェート、3.0gのi-セチルスチアレート、232mlのアセトンおよび3.21gのMD-2、を添加する。

【0035】この混合物を普通の実験室の溶解器の中で15分間激しく攪拌(約2000rpm)し、次いで洗浄ローラーにより下塗りをしていないセルローストリアセート支持体に塗布することができる。湿式塗布:56 μ m、乾燥層厚さ:2.6 μ m、磁気顔料の塗布:60mg/m²。

【0036】4.5 塗布溶液MS-2

塗布溶液MS-1におけるように調製した塗布溶液MS-2は、次の組成を有する:

75gのセルローストリアセート

623mlの塩化メチレン

69mlのメタノール

9.6gのトリフェニルホスフェート、

3.0gのi-セチルスチアレート、

232mlのアセトン

3.21gのMD-1

4.6 塗布溶液MS-3

3.21gのMS-3を攪拌しながら400mlのアセトンおよび400mlのメトキシプロパノール中の30gのポリメチルメタクリレートの溶液(溶液の粘度:約1000mPas)に添加し、そしてこの混合物を2000rpmで15分間攪拌し、次いでPVC結合層(88重量%の塩化ビニリデン、10重量%メチルアクリレート、2重量%のイタコン酸)およびPET静電防止層を有するPET支持体に塗布することができる。

【0037】次いで、前述の塗布溶液を表1に示す背面の塗布層の調製に使用する(層の順序は支持体から出発する)。

【0038】

【表1】

表 1

実施例	1	2	3	4	5
支持体	CTA	CTA	CTA	CTA	PET
結合層	-	-	-	-	PVDC
静電防止層	AS _t -2	AS _t -4	-	-	AS _t -3
透明な磁気層	MS-2	MS-2	MS-1	MS-1	-
静電防止層	-	-	AS _t -1	AS _t -4	-
被覆層	-	-	DS-1	DS-2	-
磁気顔料をもつ被覆層	-	-	-	-	MS-3
Fe ₂ O ₃ の塗布 [mg/m ²]	60	60	60	60	60
磁気層の層厚さ [μm]	2.6	2.6	2.7	2.7	1.8
磁気層の接着	+	-	+	+	+
磁気データ：飽和B _s [G]	2990	2965	2985	2960	2650
残留磁気B _R [G]	2610	2538	2595	2570	2130
表面抵抗としての導電性、 [Ω/単位平方] 純粋な静電防止層*	<2・10 ⁷	8・10 ⁹	3・10 ⁷	3・10 ⁹	≥10 ¹⁰
磁気層 (静電防止層上の)	≥7・10 ¹²	≥10 ¹³	-	-	<0.0064
処理後の表面抵抗 [Ω/単位平方] (永久的)	-	-	9・10 ⁷	>10 ¹³	-
減衰時間 [ms]	<0.0064	2.5	-	-	<0.0064

* 磁気層をもたない磁気

【0039】表1は本発明による利点を示す：

1. 透明な磁気層を水溶性イオン源のPSS静電防止層に塗布する場合、この層の不十分な接着性（実施例2参照）が中程度の導電性（これは減衰時間から計算することができる）と組み合わせて得られる。

【0040】2. PSS静電防止層を磁気層の上に塗布する場合、表面の導電性は直接測定可能であるが、それは永久的でない、すなわち、それは現像後事実上ゼロである（実施例4参照）。

【0041】3. 他方において、PEDT静電防止層を本発明に従い磁気層の下に塗布する場合、それは磁気層

40 の結合剤の組成に無関係に支持体に対してすぐれた接着性を有する（実施例1および5）。

【0042】4. PEDT少なくとも2つの静電防止効果は層の位置に無関係に永久的である、すなわち、この効果は層の処理により損失しない。

【0043】5. 磁気層の下のPEDT静電防止層の配置は、多少より高い磁気飽和および残留磁気という追加の利点を提供する。

【0044】本発明の主な特徴および態様は、次の通りである。

【0045】1. ポリチオフェンの静電防止層が透明な

磁気層の下または上に配置されていることを特徴とする、その上表面に少なくとも1つの感光性層および背面に透明な磁気層を有する透明なフィルム支持体からなる写真材料。

【0046】2、ポリチオフェンがポリエチレンジオキシチオフェンであることを特徴とする上記第1項記載の写真材料。

【0047】3、ポリチオフェンがポリマーのカルボン酸またはポリマーのスルホン酸のアニオンを含有することを特徴とする上記第1項記載の写真材料。

【0048】4、磁気層が磁気顔料として $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含有することを特徴とする上記第1項記載の写真材料。

【0049】5、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ がコバルトでドーピング

または表面処理されていることを特徴とする上記第4項記載の写真材料。

【0050】6、磁気層が磁気顔料を $30\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ の量で含有し、そして静電防止層がポリチオフェン（アニオンを含まない）を $1\sim 20\text{mg}/\text{m}^2$ の量で含有することを特徴とする上記第1項記載の写真材料。

【0051】7、フィルム支持体が90～98モル%のポリエチレンテレフタレート、2～10モル%のポリエチレンスルホイソフタレートおよび必要に応じて他のポリエステルから成ることを特徴とする上記第1項記載の写真材料。

【0052】8、静電防止層が磁気層の下に配置されていることを特徴とする上記第1項記載の写真材料。

フロントページの続き

(72)発明者 フリードリヒ・ヨナス
ドイツ連邦共和国デー52066アーヘン・クルーゲンオーフエン15

(72)発明者 プレム・ラルバニ
ドイツ連邦共和国デー51375レーフェルク
ーゼン・オブラデナーシュトラッセ43

(72)発明者 ハルトビヒ・アンドリース
ベルギー・ビー-2640モルツェル・アプリ
ルワランデ63

(72)発明者 ウイレム・ミユース
ベルギー・ビー-3120トレメロ・パールセ
バーン96